

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-259755**

(43)Date of publication of application : **16.09.1992**

(51)Int.Cl.

H01M 6/04
H01M 10/26

(21)Application number : **03-269187**

(71)Applicant : **VARTA BATTERIE AG**

(22)Date of filing :

17.10.1991 (72)Inventor : **FRITZ HEINZ P FRASSDORF HEINZ**

(30)Priority

Priority number :	90 4033102	Priority date :	18.10.1990	Priority country :	DE
-------------------	-------------------	-----------------	-------------------	--------------------	-----------

(54) ALKALINE ELECTROLYTE FOR BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the passivation method of an alkaline electrolyte which is important because of high energy density and high conductive density by adding magnesium hydroxide and/or basic magnesium salt, having high specific surface area.

CONSTITUTION: In an alkaline electrolyte for a battery containing an additive of a material having gelling ability or adsorption ability, magnesium hydroxide and/or basic magnesium salt, both are slightly soluble even in strong alkaline environment and have large surface area forms a pasty mixture from a solid, and at the same time, make an aqueous alkaline electrolyte passive. The passivation of the alkaline electrolyte being important because of high energy density and high conductive density in an alkaline storage battery is conducted. The specific surface area of magnesium hydroxide is preferable to be 10-50m²/g.

REFERENCE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-259755

(43) 公開日 平成4年(1992)9月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/04		7308-4K		
10/26		8222-4K		

審査請求 未請求 請求項の数7 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-269187	(71) 出願人	390009313 ヴァルタ バッテリー アクテエンゲゼル シャフト VARTA BATTERIE AKTI ENGESSELLSCHAFT ドイツ連邦共和国 ハノーヴァー 21 ア ム ライネウーフアー 51
(22) 出願日	平成3年(1991)10月17日	(72) 発明者	ハインツ ベー. フリッツ ドイツ連邦共和国 ガルヒング ケーニツ ヒスベルガーシュトラッセ 17
(31) 優先権主張番号	P 4 0 3 3 1 0 2 . 4	(72) 発明者	ハインツ フレーズドルフ ドイツ連邦共和国 ランズフート テアー ターシュトラッセ 59-60
(32) 優先日	1990年10月18日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 電池用のアルカリ電解質

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 アルカリ電池の高いエネルギー密度および電導密度の故に重要であるアルカリ電解質のための不働態化方法。

【構成】 ゲル化能力または吸着能力を有する物質の添加剤を含有させた電解質に、高いに比表面積を有する水酸化マグネシウムおよび/または塩基性のマグネシウム塩を添加してと不働態化させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル化能力または吸着能力を有する物質の添加剤含有の電池用のアルカリ電解質において、電解質が高い比表面積を有する水酸化マグネシウムおよび／または塩基性のマグネシウム塩の添加によって不働態化されていることを特徴とする、電池用のアルカリ電解質。

【請求項2】 水酸化マグネシウムの比表面積が10～50m²/gである請求項1記載のアルカリ性電解質。

【請求項3】 ゲル化能力または吸着能力を有する物質の添加剤含有の電池用のアルカリ電解質において、電解質が、高い比表面積を有する酸化チタン(IV)の添加によって固着されていることを特徴とする電池用のアルカリ電解質。

【請求項4】 アルカリ電解質が、水酸化マグネシウムと苛性カリ液またはアルカリカルボネート水溶液との混合によって、1:0.5～1:2の重量比で形成されている、請求項1または2記載のアルカリ電解質。

【請求項5】 塩基性のマグネシウム塩として塩基性の炭酸マグネシウムが添加されている、請求項1または2または4記載のアルカリ電解質。

【請求項6】 酸化チタン(IV)の比表面積が、10～200m²/gである請求項3記載のアルカリ電解質。

【請求項7】 アルカリ電解質が、酸化チタン(IV)と苛性カリ液またはアルカリカルボネート水溶液との混合によって、1:1.5～1:4.5の重量比で形成されている、請求項3または6記載のアルカリ電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ゲル化能力または吸着能力を有する物質の添加剤含有の電池用のアルカリ電解質に関する。

【0002】 本発明の利用分野は、アルカリ一次電池およびアルカリ二次電池に及び、これらの電解質のために作動の安全の理由から固定することが望ましい。この場合、アルカリ型の一定の蓄電池系に制限されるものではなく、就中、燃料電池をも包含する。

【0003】

【従来の技術】 一般に、アルカリ電解質を有するこれらの電池は、KOH/H₂O系に基づいて仕事をす。例えば、H₂/空気燃料電池または金属/空気電池の場合、周囲空気からCO₂の不可避的な侵入の理由で、ずっと以前にKOH/K₂CO₃/KHCO₃/H₂O電解質系が存在し、それ故アルカリ系の場合では、通常、空気(CO₂)の遮断に注意を払わねばならない。

【0004】 H₂SO₄/H₂Oのような酸電解質が、SiO₂のようなゲル化能力を有する物質によって、必要な場合には、Al₂O₃、TiO₂またはゼオライトによっても不働態化され得る一方で、前記の無機物質は、ア

2

ルカリ電解質の固定のためには使用されていない。それというも、該無機物質の塩基性の性質並びにでも酸性の性質に基づいてアルカリ性の環境中に溶解することは、排除することができないからである。例えばTiO₂の場合には、当該参考文献は、或る時(Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie (第8版)、Verlag Chemie, Weinheim 1951, T141, 255頁参照)はこれを支持し、別の時(Cotton-Wilkinson: Anorganische Chemie, Weinheim 1985, 709頁参照)は水性アルカリ水酸化物中での耐性に反対した。

【0005】 水酸化カリウム溶液または水酸化ナトリウム溶液の、蓄電池の運転にとってまさに充分であり、毛細管作用を通じた電極およびセパレータの有孔系によって確定することができる量を制限しようとしないう限り、アルカリ電池内で十分にゲル化能力を有する有機物質であり、この有機物質を用いて、電解質の固定することがなされる。例えば実際から、カルボキシメチルセルロース、ジャガイモ澱粉アルギナーゼ、リグニン、可溶性樹脂ポリビニルアルコール誘導体もしくは加水分解または酸化によってポリビニルアルコールを生じる化合物である。

【0006】 かかる濃縮剤を使用した場合、可使時間の間または電池の放電層における、ゲルからの電解質の分離の危険が存在する。多量のゲル化剤は、事情によってはこのプロセスを止めることができるが、しかし、米国特許第4332870号明細書によれば、電解質のイオン電導率の低下させるかもしくは電池のイオン抵抗を増大させる原因でもある。対策として、同じ刊行物中にゲル化剤(この場合には親水性側鎖を有する澱粉製品)と共に、電解質の均一化が得られなければならない多価アルコールの同時添加が推奨されている。この場合、良好な水溶性アルコールに、例えば亜鉛のような粉末状の陽極金属とゲル化剤との間の接着剤の役割を付与し、後者は、水の吸収によってその場でゲル化し、この場合、形成されたゲルに金属粒子が、均一に分散されている。

【0007】 ドイツ連邦共和国特許出願公開第2736578号明細書の記載により、Co(OH)₂、Cd(OH)₂およびMg(OH)₂の共沈殿物の乾燥によって、添加剤として使用され、アルカリ亜鉛二次電池の電解質の中でコバルトイオンおよびカドミウムイオンに由来するとして使用されることができるようゲル化能力を有する粉末が得られ、前記の場合に、これらの金属の同時分離によって結晶格子の有利な成長の場での亜鉛分離を妨げおよび樹枝状の成長を阻止することが確認することができる。この場合、この水酸化マグネシウムに担持剤または稀釈剤の役割しか与えられていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明には、アルカリ

蓄電池の高いエネルギー密度および電導密度の故に重要であるアルカリ電解質のために不働態化の方法を提供することができるという課題が課された。

【0009】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明によれば、請求項1または3の記載によって定義されたようなアルカリ電解質を用いて解決される。

【0010】本発明によって、強いアルカリ性の環境においても難溶性であるような、できる限り表面積の大きな水酸化マグネシウム (Brucit) または例えば塩基性の炭酸マグネシウム (Magnesia alba) のような塩基性のマグネシウム塩は、固体からペースト状の混合物を形成しながら水性アルカリ電解質の不働態化のために特に有利に適していることが見出された。

【0011】また、水酸化マグネシウムと共に驚異的なことに表面積の大きな酸化チタン (IV) は、アルカリ電池の仕事条件下で安定し続ける使用可能な電解質担持体であることが判明した。

【0012】水酸化マグネシウムの比表面積は、本発明によれば $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の間、有利に $25 \text{ m}^2/\text{g}$ である。本発明による酸化チタン (IV) の場合、比表面積は前記の範囲を超過し、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ に達してよい。しかしながら、該表面積は、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ で早くも極めて有利である。

【0013】このことは以下に記載された試験によって示され、この試験では、起源の異なる2つの Mg (OH)₂ 製品 (AおよびB) 並びに2つの TiO₂ 製品 (CおよびD) が使用された。

*

第1表

試料	製品	固有の 表面積	製品1g当りの 30重量%の溶液 ml	κ RT	稠度
		(m^2/g)	KOH K_2CO_3	(s/cm)	
1	(B)	15	1.5	—	0.243 湿潤
2	(A)	25	1.5	—	0.251 極めて湿性
3	(A)	25	2.0	—	0.297 湿潤
4	(D)	8.5	1.5	—	0.184 極めて湿性
5	(C)	50	1.5	—	0.302 塊、固体
6	(C)	50	4.0	—	0.366 極めて湿性
7	(C)	50	—	4.0	0.177 極めて湿性

この表によると、担持体の比表面積の増大は、試料にたいして、比導電率 κ の上昇の意味においてプラスに作用している。それというも、この表面積の増大は、試料の異なる稠度の中に顕著に表れているような、より大きな電解質の受入容量を伴うからである。試料4、5および6の比較の場合に特に顕著に表れ：TiO₂ 製品

(D) の場合よりも6倍大きい比表面積を有するこの極めて表面積の大きなTiO₂ 製品 (C) は、1.5ml の同一電解質量の受入の場合本質的に乾燥したままであ

50

* 【0014】即ち：

(A) : 製品名 : BPC 73、購入先 : Fa. Dr. P. Lohmann GmbH KG, 3254 Emmerthal ; 純度 : $>95\%$ 、固有の表面積 : $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0015】(B) : 商品番号 : 63081、購入先 : Fa. Fluka AG, CH-9470 Buchs ; 純度 : $>98\%$ 、固有の表面積 : $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0016】(C) : 製品名 : P25、購入先 : Degussa, 6000 Frankfurt/Main、化学的に純粋、固有の表面積 : $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0017】(D) : 商品番号 : 89490、購入先 : Fa. Fluka AG, CH-9470 Buchs ; 純度 : $>99\%$ 、固有の表面積 : $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0018】本発明による不働態化された電解質の製造のために、製品A、B、CまたはDのそれぞれ1gが、30重量%の苛性カリ水溶液または炭酸カリウム水溶液0.5~4.5mlの間の容量と混合された。結果として生じた試料は、それぞれ乾燥ペースト状から湿ペースト状の稠度の混合比にしたがって、1日熟成させ、更に攪拌し、その後電気的抵抗を測定した。この場合、 $-70 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度範囲で、周波数範囲内0.1~ 10^5 Hz において、絶対オームの抵抗を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$ の周波数範囲内で定めるインピーダンスを測定した。

【0019】第1表は、7つの実施例のための概観を与えている。

【0020】

り、他方で、(C) の比導電率 κ は、1.5倍だけ多く上昇した。(C) の固有の表面積のおかげで、製品(C) は、電解質4mlと、電解質1.5mlだけを有する製品(D) の、同一のひどく濡れた稠度に達するまで結合できる。この場合電導率は、更に試料4の2倍まで増大する。

【0021】電解質容量は、第1表に示したように、下位的役割しか果たさない。

【0022】更に、数の背景と共に電解質系にとって、

KOH/H₂Oは、ペースト電解質が、温度安定状態に有り、-50℃から純粋電解質の沸点付近までの温度範囲内で使用され得ることが見出された。

【0023】測定曲線と付着助剤との直接的な比較を可能とするために、純粋KOH電解質のための比導電率 κ の測定データを、広い温度範囲に亘って測定し、図1中に例示的にTiO₂を用いて評価した電解質の測定データと対比した。

【0024】図1の意味：曲線aは、30重量%の純粋なKOH/H₂Oの測定値を表し；曲線bは、ペースト電解質(TiO₂(C) 1g当りの30重量%のKOH/H₂Oを4.0ml)の測定値を表す。

【0025】この研究の場合、マトリックスとしてのBrucitの添加は、ただ単に僅かにネガティブな影響を、低い温度の場合では、それどころか僅かにプラスの影響を-TiO₂に対する図1からも明らかなように-アルカリ電解質の導電率に対して有することが明らかになる[S. U. Falk, A. J. Salkind: "Alkaline Storage Batteries", J. Wiley & Sons, New York 1969, 593およびR. Jasinski: "High-Energy Batteries", Plenum Press, New York 1967, 50を参照のこと]。

【0026】しかしながら大体において、遊離電解質およびペースト電解質の比導電率は、相互に緊密である。それというも、30重量%のKOH/H₂Oに対して $\kappa RT=0.374 S/cm$ およびペースト電解質(TiO₂(C) 1g当りの30重量%のKOH/H₂Oを4.0ml)に対して $\kappa RT=0.366 S/cm$ であることが見出された。

第2表

Mg(OH) ₂ (A) 1g当りの30重量%の KOH/H ₂ O: ml	試料の稠度	κRT [S/cm] (予測値)
0.5	極めて塊状	0.114
0.6	塊状	0.135
0.9	極めて粘湿性	0.157
1.0	粘湿性	0.191
1.1	湿性	0.210
1.2	湿性	0.242
1.3	湿性	0.209
1.4	極めて湿性	0.203
1.5	極めて湿性	0.251
2.0	湿潤	0.297

第3表は、電解質担持体としてのTiO₂を有する一連の試験の類似の一覧である。

第3表

TiO ₂ (C) 1g当りの30重量%の	試料の稠度	κRT [S/cm]
-------------------------------------	-------	--------------------

*【0027】輸率 $t(OH^-)$ -FalkおよびSalkind [E. M. Zhurenkov他 Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 48 (4), 789 (1975) も見よ] の前記の文献の中では0.7よりも明確に大きい-の記載から、主として水酸化物イオンが、電荷が運ばれる可動種を形成することが推測されてよい。

【0028】種々異なる時間の間隔で幾度も測定されたペースト電解質試料は、90日間の間に何も変化を示さなかった。このことから、一方で、電解質の完全な吸着のための非常に短い熟成時間は、毛細管の力によって充分であり[F. M. Delnick他, J. Electrochem. Soc. 137 11 (1990) 参照のこと]、他方、不飽和化された電解質は、より長い貯蔵時間に亘って変わることがなかったということが推論できる。

【0029】ところで、文献(例えば、Cotton-Wilkinson: Anorganische Chemie (第4版), Verlag Chemie, Weinheim, 1985, 709頁およびそれ以降の頁参照)の中にばらばらに仮定されたチタン酸塩形成で、それぞれ同時に記録されたラマンスペクトルの中で、特徴的なTi-O線の欠如に基づき、除去されてもよい。

【0030】第2表から、比導電率は、電解質容量が増大するにつれて、即ち嵩高能を有する製品からペースト状の製品を経て流動能を有するの製品に至る移行の際に成長し、この場合、Mg(OH)₂の使用の場合には、4倍の電解質の割合は、ほぼ3倍だけの比導電率の増加を引き起こすことがわかる。

*【0031】

【0032】

7		8
KOH/H ₂ O: ml		
1. 50	極めて塊状	0. 302
1. 75	塊状	0. 325
2. 00	極めて粘性	0. 358
2. 25	粘性	0. 348
2. 50	湿性	0. 341
2. 75	湿性	0. 351
3. 00	極めて湿性	0. 361
3. 25	極めて湿性	0. 381
3. 50	湿潤	0. 371
4. 00	極めて湿潤	0. 366
4. 50	液状	0. 377

この場合、3倍の電解質の割合は、ただ単に比導電率を1.25倍だけ上昇させる。既に少し前に第1表に認められるように、製品(C)の場合には、製品(A)と比べて大きな表面積故に、導電性に対する電解質の影響が、より少なく重要である。

【0033】電解質濃度の κ の傾斜の場合、最大限度は、純粋な電解質の場合と同様であることがわかり、即ち、ペースト電解質の場合でもKOHの30重量%の割合が意図されるべきである。

【0034】試料の稠度にたいして看取されるのは、定量化された確認が今日まで成功しなかったことであり、その結果ここではただ単に現象をとらえてまさに「一緒に塊状」からはっきりと「湿潤」の間の移行が記載された。

【0035】図2には、ペースト電解質[Mg(OH)₂(A)の1g当りの、30重量%KOH/H₂O 2.0 ml]に対する温度T[°C]の比導電率 κ [S/cm]の傾斜を記載している。

【0036】従って、電解質系KOH/H₂Oの不働態化は、固体の稠度または「湿-塊状」の稠度の場合に、RTの場合 $\kappa > 10^{-1}$ S/cmの範囲での比導電率を生じる。

【0037】CO₂吸着によって、苛性カリ水溶液からなるアルカリ電解質系KOH/K₂CO₃/KHCO₃/H₂Oのために比較可能な結果が、Brucitを用いた不働態化の場合に得ることが出来た。

【0038】図3には、該系のための比導電性の温度傾斜と電解質系KOH/H₂Oのための比導電性の温度傾斜とを比較して記載している。これらは以下の意味を表す：

曲線A: Mg(OH)₂(B) 1g当りのK₂CO₃/H₂O 30重量%の1.0 ml: 湿潤、
 曲線B: Mg(OH)₂(B) 1g当りのKOH/H₂O 30重量%の1.0 ml: 湿性、
 曲線C: Mg(OH)₂(B) 1g当りのKOH/H₂O 30重量%の1.5 ml: 湿潤。

【0039】しかしながら図からは、検査した温度範囲において、KOH/H₂Oペースト電解質は、アルカリ

カーボネートを有するペースト電解質よりも高い比導電率を有することが判明した。

【0040】CO₂を導入した、10重量%、30重量%および50重量%のK₂CO₃/H₂O溶液の場合に、pH値の測定値は、pH値が短時間に一定の飽和値に低下することになり、このことは、二酸化炭素の吸収および排出の間の動的平衡を示している。例えば、3時間の強力な30重量%のK₂CO₃/H₂O溶液へのガス導入[pH(前)=12.25; pH(CO₂飽和)=10.50、RTの場合]およびBrucit[Mg(OH)₂(B) 2g/電解質2.0 ml]の添加によって製出されたペースト電解質の場合にはただ2/3倍だけ減少した比導電率が観察される。

【0041】このことは特にアルカリ燃料電池または亜鉛/空気電池中での使用に関して極めて有用である。それというのも、アルカリ電解質においての空気からのCO₂の平素は邪魔な吸収および液体電解質の固化が、ここでは重要でないからである。

【0042】しかしながら、本発明の根本的な利点は、古今の変種のニッケル/カドミウム二次電池もおよび場合によってはニッケル/鉄二次電池も並びに固定された電解質を有するアルカリ燃料電池も製造可能であるということにある。この場合、これらの電池は、見出された比導電性故に、 $\kappa > 10^{-1}$ S/cmの程度の大きさの不働態化された電解質に関してむしろ高い導電性のデータを予測することができる。本発明による電解質は、容易に製造され得る。それというのも、容量的に配量可能で、容易に加工され得るからである。特に本発明による電解質は、電池の小型化に適している。それというのも、本発明による電解質は、薄層中で付加的セパレータを用いずに使用できるからである。本発明による電解質は、場合によっては、樹状成長を阻止するような、一定の機械的強度を有し、かつそれにもかかわらず、固定イオン導電体(Li₃N、Li₃SiO₄)とは異なり、陽極および陰極との接触を失わずに容量平衡を可能とし、この場合、陰極および/または陽極の運動により、前記材料は、充電および放電の際に種種の結晶化学的な相を形成し、この場合、受容量は(例えば水和物の形成によ

り) 増大し、更に、新規の相のより大きな容量は、本発明による軟質の固定電解質によって困難なしに補足することができるが、しかし、従来の硬質の固定イオン導電体の場合には不可能である。

【図面の簡単な説明】

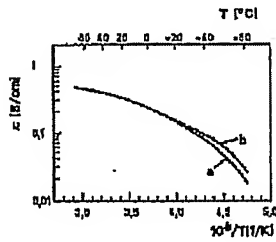
【図1】 30重量%の純粋な $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ の測定値を表す曲線aおよびペースト電解質 (TiO_2 (C) 1g

当りの30重量%の $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ を4.0ml)の測定値を表す曲線bを示す図。

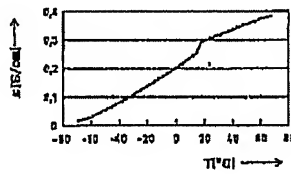
【図2】 ペースト電解質 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (A) の1g当りの、30重量% $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2.0ml] に対する温度 T [°C] の比導電率 κ [S/cm] の傾斜を示す図。

【図3】 該系のための比導電性の温度傾斜と電解質系 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ のための比導電性の温度傾斜との比較図。

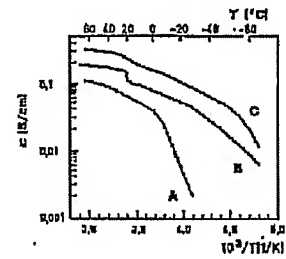
【図1】



【図2】



【図3】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成11年(1999)4月23日

【公開番号】特開平4-259755
 【公開日】平成4年(1992)9月16日
 【年通号数】公開特許公報4-2598
 【出願番号】特願平3-269187
 【国際特許分類第6版】

H01M 6/04
 10/26

【F1】

H01M 6/04
 10/26

【手続補正書】
 【提出日】平成9年11月6日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル化能力または吸着能力を有する物質の添加剤含有の電池用のアルカリ電解質において、電解質が大きな比表面積を有する水酸化マグネシウムおよび/または塩基性のマグネシウム塩の添加によって不動態化されていることを特徴とする、電池用のアルカリ電解質。

【請求項2】 水酸化マグネシウムの比表面積が10～50m²/gである請求項1記載のアルカリ電解質。

【請求項3】 ゲル化能力または吸着能力を有する物質の添加剤含有の電池用のアルカリ電解質において、電解質が大きな比表面積を有する酸化チタン(IV)添加によって不動態化されていることを特徴とする、電池用のアルカリ電解質。

【請求項4】 アルカリ電解質が、水酸化マグネシウムと、苛性カリ液またはアルカリカルボネート水溶液との混合によって、1:0.5～1:2の重量比で形成されている、請求項1または2記載のアルカリ電解質。

【請求項5】 塩基性のマグネシウム塩として、塩基性の炭酸マグネシウムが添加されている、請求項1または2または4に記載のアルカリ電解質。

【請求項6】 酸化チタン(IV)の比表面積が、10～200m²/gである請求項3記載のアルカリ電解質。

【請求項7】 アルカリ電解質が、酸化チタン(IV)と、苛性カリ液またはアルカリカルボネート水溶液との混合によって、1:1.5～1:4.5の重量比で形成されている、請求項3または6記載のアルカリ電解質。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】発明の詳細な説明
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【発明の詳細な説明】
 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゲル化能力または吸着能力を有する物質の添加剤含有の電池用のアルカリ電解質に関する。

【0002】本発明の利用分野は、電解質が作動の安全性の理由から固定することが望ましいアルカリ一次電池およびアルカリ二次電池に及ぶ。この場合、アルカリタイプの特定の蓄電池系に制限されるものではなく、就中、燃料電池も含まれる。

【0003】

【従来の技術】一般に、アルカリ電解質を有するこれら全ての電池は、KOH/H₂O系を基礎として働いている。例えば、H₂/空気燃料電池または金属/空気電池の場合、周囲空気からのCO₂の不可避免的な侵入により、ずっと以前にKOH/K₂CO₃/KHCO₃/H₂O電解質系が存在するので、アルカリ系の場合に、通常、空気(CO₂)の遮断に注意を払わなければならない。

【0004】酸性電解質、例えばH₂SO₄/H₂Oが、ゲル化能力を有する物質、例えばSiO₂によって、場合によってはまたはAl₂O₃、TiO₂またはゼオライトによって不動態化できるのに対して、前記の無機物質は、アルカリ電解質の固定のために用いられていない。それというのも、塩基性の性質並びに酸性の性質によりアルカリ性の環境中に溶解することを排除することができないからである。例えばTiO₂の場合、当該参考文献は、ある時(Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (第8版)、Verlag Chemie, Wein-

eim 1951、Ti 41、255頁参照)はこれを支持し、別の時(Cotton-Wilkinson: Anorganische Chemie, Weinheim 1985、709頁参照)は水性アルカリ水酸化物中での耐性に反対した。

【0005】蓄電池の運転にとって十分であり、かつ毛细管作用による電極およびセパレータの有孔系によってのみ確定することができるような、水酸化カリウム溶液または水酸化ナトリウム溶液の量を制限しようとする限り、電解質の固定が達成されるような十分なゲル化能力を有する有機物質がアルカリ電池中に存在する。例えば実際には、カルボキシメチルセルロース、ジャガイモ澱粉アルギナーゼ、リグニン、可溶性樹脂、ポリビニルアルコール誘導体であるかあるいは加水分解または酸化するによってポリビニルアルコールを生じるような化合物である。

【0006】かかる増粘剤を使用した場合、電池の可使用時間の間または放電段階で、ゲルからの電解質の分離の危険がある。大量のゲル化剤は、事情によっては前記のプロセスを止めることができるが、しかし、米国特許第4332870号明細書によれば、電解質のイオン導電率を低下させるかあるいは電池のイオン抵抗を増大させる原因でもある。対策としては、同じ刊行物中に、ゲル化剤、この場合、親水性側鎖を有する澱粉製品とともに、電解質の均一化を達成することになるような多価アルコールを同時に添加することが推奨されている。この場合、良好な水溶性アルコールに、例えば亜鉛のような粉末状の陽極金属とゲル化剤との間の結合剤の役割を付与され、該ゲル化剤は、水の吸収によってその場でゲル化することになり、この場合、形成されたゲル中には、金属粒子が均一に分散されている。

【0007】ドイツ連邦共和国特許出願公開第2736578号明細書の記載により、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈殿物の乾燥によって、添加剤として使用され、アルカリ亜鉛二次電池の電解質中で、コバルトイオンおよびカドミウムイオンの源として使用することができるようなゲル化能力を有する粉末が得られ、前記の場合に、これらの金属の同時析出によって、結晶格子の有利な成長の場での亜鉛析出を妨げ、これにより、樹枝状の成長を阻止することを確認することができる。この場合、水酸化マグネシウムには、担持剤または稀釈剤の役割だけが付与されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明には、アルカリ蓄電池の高いエネルギー密度および出力密度のために重要であるアルカリ電解質のために、不動態化の方法を提供するという課題が課されている。

【0009】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明によれば、請求項1または3によって定義されたようなアル

カリ電解質を用いて解決される。

【0010】本発明によれば、強アルカリ性の環境においても難溶性であるような、できるだけ表面積の大きな水酸化マグネシウム(Brucit)または塩基性炭酸マグネシウム(Magnesia alba)のような塩基性マグネシウム塩が、固体からペースト状の混合物を形成しながら水性アルカリ電解質の不動態化に特に有利に適していることが見出された。

【0011】また驚異的なことに、水酸化マグネシウムとともに、表面積の大きな酸化チタン(IV)(ルチル)は、アルカリ電池の運転条件下で安定したままであるような使用可能な電解質担持剤であることが判明した。

【0012】水酸化マグネシウムの比表面積は、本発明によれば、 $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利に $25 \text{ m}^2/\text{g}$ でなければならない。本発明による酸化チタン(IV)の場合、比表面積は、前記の範囲を上回り、かつ $200 \text{ m}^2/\text{g}$ に達していてもよい。しかしながら、比表面積は、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ で既に極めて有利である。

【0013】このことは以下に記載された試験によって示され、この試験では、起源の異なる2つの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 製品(AおよびB)並びに2つの TiO_2 製品(CおよびD)を使用した。

【0014】(A):製品名:BPC73、購入先:Fa. Dr. P. Lohmann GmbH KG、3254 Emmertal;純度:>95%、比表面積: $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0015】(B):商品番号:63081、購入先:Fa. Fluka AG、CH-9470 Buchs;純度:>98%、比表面積: $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0016】(C):製品名:P25、購入先:Degussa、6000 Frankfurt/Main、化学的に純粋、比表面積: $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0017】(D):商品番号:89490、購入先:Fa. Fluka AG、CH-9470 Buchs;純度:>99%、比表面積: $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0018】本発明による不動態化された電解質の製造のために、製品A、B、CまたはDのそれぞれ1gを、30重量%の苛性カリ水溶液または炭酸カリウム水溶液0.5~4.5mlの間の容量と混合した。結果として生じた試料を、それぞれ乾燥ペースト状から湿ペースト状の稠度の混合比に応じて、1日熟成させ、更に攪拌し、その後、電気的抵抗を測定した。この場合、 -70 ないし $+70^\circ\text{C}$ の温度範囲で、周波数範囲内 $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$ において、オームの絶対抵抗を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$ の周波数範囲内で定めるインピーダンスを測定した。

【0019】第1表は、7つの実施例のための概観を与えている。

【0020】

第1表

試料	製品	比表面積 (m^2/g)	製品1g当りの 30重量%の溶液 ml	κ_{RT} (s/cm)	稠度
			KOH K ₂ CO ₃		
1	(B)	15	1.5	—	0.243 湿潤
2	(A)	25	1.5	—	0.251 極めて湿性
3	(A)	25	2.0	—	0.297 湿潤
4	(D)	8.5	1.5	—	0.184 極めて湿性
5	(C)	50	1.5	—	0.302 塊、固体
6	(C)	50	4.0	—	0.366 極めて湿性
7	(C)	50	—	4.0	0.177 極めて湿性

【0021】この表によると、平坦体の比表面積の増大は、試料に対して、比導電率 κ の上昇の意味においてプラスに作用している。それというのも、この表面積の増大は、試料の異なる稠度に顕著に表れているような、より大きな受入容量の電解質を伴うからである。このことは、試料4、5および6の比較の場合に特に顕著に表れている。TiO₂製品(D)の場合よりも6倍大きい比表面積を有するこの極めて大きな表面積のTiO₂製品(C)は、1.5mlの同一電解質量の受入の場合、本質的に乾燥したままであり、他方で、(C)の比導電率 κ は、1.5倍を上回って上昇した。(C)の固有の表面積のおかげで、製品(C)は、電解質4mlと、電解質1.5mlだけを有する製品(D)の、同一の極めて湿潤した稠度に達するまで結合できる。この場合、電導率は、更に試料4の2倍にまで増大する。

【0022】電解質容量は、第1表に示したように、下位の役割しか果たさない。

【0023】更に、前記の数字的な背景とともに、電解質系KOH/H₂Oについては、ペースト電解質が、温度安定性の状態であり、かつ-50℃から純粋電解質の沸点付近までの温度範囲内で使用できることが見出された。

【0024】測定曲線と固体添加剤とを直接的に比較できるようにするために、純粋KOH電解質の比導電率 κ の測定データを、広い温度範囲に亘って測定し、図1中に例示的にTiO₂を用いて評価した電解質の測定データと対比した。

【0025】図1の意味：曲線aは、30重量%のKOH/H₂Oの測定値を表し；曲線bは、ペースト電解質(TiO₂(C)1g当たりの30重量%のKOH/H₂O4.0ml)の測定値を表す。

【0026】この試験の場合、マトリックスとしてのBrucitの添加は、アルカリ電解質の導電率に対して、ただ単に僅かにネガティブな影響を及ぼすにすぎず、低い温度の場合では、TiO₂に対する図1からも明らかなように、僅かにプラスの影響までも、アルカリ電解質の導電率に対して及ぼすことが明らかになった

[S. U. Falk, A. J. Salkind: "Al

kaline Storage Batteries", J. Wiley & Sons, New York 1969, 593およびR. Jasinski: "High-Energy Batteries", Plenum Press, New York 1967, 50を参照のこと]。

【0027】しかしながら大体において、遊離電解質およびペースト電解質の比導電率は、相互に緊密である。それというのも、30重量%のKOH/H₂Oに対して $\kappa_{RT}=0.374\text{ S}/\text{cm}$ およびペースト電解質(TiO₂(C)1g当りの30重量%のKOH/H₂O4.0ml)に対して $\kappa_{RT}=0.366\text{ S}/\text{cm}$ であることが見出された。

【0028】FalkおよびSalkind [E. M. Zhurenkov他 Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 48 (4), 789 (1975) も見よ] の前記の文献の中では0.7よりも明確に大きい輸率 $t(\text{OH}^-)$ の記載から、主として水酸化物イオンが、電荷が運ばれる可動種を形成することが推測できる。

【0029】種類異なる時間の間隔で幾度も測定されたペースト電解質試料は、90日間の間に何も変化を示さなかった。このことから、一方で、電解質の完全な吸着のための非常に短い熟成時間は、毛細管の力によって充分であり[F. M. Delnick他, J. Electrochem. Soc. 137 11 (1990) 参照のこと]、他方、不働態化された電解質は、より長い貯蔵時間に亘って変わることがなかったということが推測できる。

【0030】ところで、文献(例えば、Cotton-Wilkinson: Anorganische Chemie (第4版), Verlag Chemie, Weinheim, 1985, 709頁およびそれ以降の頁参照)の中に別々に要求されたチタン酸塩形成は、それぞれ同時に記録されたラマンスペクトル中に、特徴的なTi-O線がないので除外してもよい。

【0031】第2表から、比導電率は、電解質容量が増大するにつれて、即ち嵩高能を有する製品からペースト

状の製品を経て流動能を有する製品に至るまでの間に増 *がわかる。

大し、この場合、 $Mg(OH)_2$ の使用の場合には、4 【0032】

倍の電解質含量は、比導電率を3倍近く増大させること*

第2表

$Mg(OH)_2$ (A) 1g当りの30重量%の KOH/H_2O ml	試料の稠度	κ_{RT} [S/cm] (挿入値)
0.5	極めて塊状	0.114
0.6	塊状	0.135
0.9	極めて粘湿性	0.157
1.0	粘湿性	0.191
1.1	湿性	0.210
1.2	湿性	0.242
1.3	湿性	0.209
1.4	極めて湿性	0.203
1.5	極めて湿性	0.251
2.0	湿潤	0.297

【0033】第3表は、電解質担持剤としての TiO_2 ※【0034】

を有する一連の試験の同様の一覧である。 ※

第3表

TiO_2 (C) 1g当りの30重量%の KOH/H_2O ml	試料の稠度	κ_{RT} [S/cm]
1.50	極めて塊状	0.302
1.75	塊状	0.325
2.00	極めて粘性	0.358
2.25	粘性	0.348
2.50	湿性	0.341
2.75	湿性	0.351
3.00	極めて湿性	0.361
3.25	極めて湿性	0.381
3.50	湿潤	0.371
4.00	極めて湿潤	0.366
4.50	液状	0.377

【0035】この場合、3倍の電解質含量は、ただ単に比導電率を1.25倍だけ増大させるにすぎない。既に更に以前の第1表に認められるように、製品(C)の場合には、製品(A)と比べて大きな表面積により、導電性に対する電解質の影響がさして大きくない。

【0036】電解質濃度の κ の傾斜の場合、最大限度は、純粋な電解質の場合と同様であることが明らかであり、即ち、ペースト電解質の場合でも、 KOH の30重量%の含量が意図されるべきである。

【0037】試料の稠度に対して看取されるのは、これまで定量化して確認されていないことであり、その結果、ここではただ単に現象をとらえて「一緒になって塊状」から明白な「湿潤」の間の移行が記載されている。

【0038】図2には、ペースト電解質 $[Mg(OH)_2(A) 1g当りの、30重量%のKOH/H_2O 2.0ml]$ についての温度 $T[^\circ C]$ の比導電率 κ の傾斜が

記載されている。

【0039】従って、電解質系 KOH/H_2O の不動態化は、固体の稠度または「湿性塊状」の稠度の場合に、 RT の場合 $\kappa > 10^{-1} S/cm$ の範囲での比導電率を生じる。

【0040】 CO_2 吸着によって苛性カリ水溶液からなるアルカリ電解質系 $KOH/K_2CO_3/KHCO_3/H_2O$ について、比較可能な結果を、Brucitを用いた不動態化の場合に得ることが出来た。

【0041】図3には、該系のための比導電性の温度傾斜と電解質系 KOH/H_2O のための比導電性の温度傾斜とを比較して記載している。これらは以下の意味を表す：

曲線A： $Mg(OH)_2(B) 1g当りの30重量%のK_2CO_3/H_2O 1.0ml$ ：湿潤、

曲線B： $Mg(OH)_2(B) 1g当りの30重量%の$

KOH/H₂O 1.0 ml: 湿性、

曲線C: Mg(OH)₂(B) 1 g当りの30重量%の
KOH/H₂O 1.5 ml: 湿潤。

【0042】しかしながら図からは、検査した温度範囲において、KOH/H₂Oペースト電解質は、アルカリカルボネートを有するペースト電解質よりも高い比導電率を有することが判明した。

【0043】CO₂を導入した、10重量%、30重量%および50重量%のK₂CO₃/H₂O溶液の場合に、pH値の測定値により、pH値が短時間で一定の飽和値に低下することが判明し、これにより、二酸化炭素の吸収および排出の間の動的平衡を示している。例えば、30重量%のK₂CO₃/H₂O溶液への3時間の強力なガス導入[pH(前)=12.25; pH(CO₂飽和)=10.50、RTの場合]およびBrucit[Mg(OH)₂(B) 2 g/電解質2.0 ml]の添加によって製出されたペースト電解質の場合にはただ2/3倍だけ減少した比導電率が観察されるにすぎない。

【0044】このことは特にアルカリ燃料電池または亜鉛/空気蓄電池中での使用に関して極めて有用である。それというのも、アルカリ電解質においての空気からのCO₂の平素は邪魔な吸収および液体電解質の固化が、ここでは重要でないからである。

【0045】しかしながら、本発明の根本的な利点は、

古今の変種のニッケル/カドミウム二次電池もおよび場合によってはニッケル/鉄二次電池並びに固定された電解質を有するアルカリ燃料電池をも製造可能であるということにある。この場合、これらの電池は、見出された比導電性故に、 $\kappa > 10^{-2} \text{ S/cm}$ の程度の大きさの不働態化された電解質に関してむしろ高い出力データを期待することができる。本発明による電解質は、容易に製造され得る。それというのも、容量的に配置可能で、容易に加工され得るからである。特に本発明による電解質は、電池の小型化に適している。それというのも、本発明による電解質は、薄層中で付加的セパレータを用いずに使用できるからである。本発明による電解質は、場合によっては、樹状成長を阻止するような、一定の機械的強度を有し、かつそれにもかかわらず、硬質の固体イオン導電体(Li₃N, Li₄SiO₄)とは異なり、陽極および陰極との接触を失わずに容量平衡を可能とし、この場合、容量平衡とは、充電および放電の際に、種々の結晶性の相を形成する場合の、容量の需要量が(例えば水和物の形成によって)増大するような陰極材料および/または陽極材料の運動のことである。こうして、新規の相のより大きな容量は、本発明による「軟質」の固体電解質によって難なく捕捉することができるが、しかし、従来の硬質の固体イオン導電体によっては捕捉できない。